

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-193999

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 11 D 10/02  
 //(C 11 D 10/02  
 1:29  
 1:75  
 3:38)

識別記号

庁内整理番号

7614-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 液体洗淨剤組成物

⑮ 特 願 昭62-25974

⑯ 出 願 昭62(1987)2月6日

⑰ 発 明 者 出 口 勝 彦 栃木県宇都宮市泉が丘2-4-12-507

⑱ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑲ 代 理 人 弁 理 士 有 賀 三 幸 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

液体洗淨剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

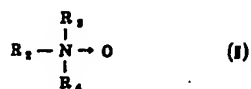
## 1. 次の3成分(a)、(b)及び(c)、

## (a) 一般式(I)、



(式中、 $R_1$ は炭素数7以上の直鎖又は分岐鎖  
 のアルキル基を、 $n$ は平均1以上の数を、 $M$   
 はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す)  
 で表わされるアルキルエトキシ硫酸エステル  
 塩 10~40重量%

## (b) 一般式(II)、



(式中、 $R_2$ は炭素数10~18である直鎖又  
 は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を、

$R_3$ 、 $R_4$ は炭素数1~2のアルキル基を示す)

で表わされる第三級アミノオキサイド

0.5~10重量%

## (c) 水溶性キチン化合物

0.01~10重量%

を含有することを特徴とする液体洗淨剤組成  
 物。

2. 水溶性キチン化合物がグリコールキチン又  
 はカルボキシメチルキチン又はキチンサルフ  
 エートからなる群より選ばれた1種又は2種  
 以上のものである特許請求の範囲第1項記載  
 の液体洗淨剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は液体洗浄剤組成物、更に詳細には、活性成分としてアルキルエトキシ硫酸エステル塩及びアミノオキサイドを含有する、大気中に放置しても被膜を形成したりゲル化することがなく、かつ流動性を保持することができる液体洗浄剤組成物に関する。

## 〔従来の技術及びその問題点〕

従来、液体洗浄剤の活性成分としては、各種のアニオン活性剤が使用され、就中、アルキルエトキシ硫酸エステル塩のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩は、他のアニオン活性剤と比較して良好な洗浄性能を備え、しかもこれらの塩はアルカノールアミン塩の如き色調劣化がないという特長を有するため常用

そして、斯かる問題は、全活性成分が15～70重量%であつて、アルキルエトキシ硫酸エステル塩のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を5重量%以上含有する液体洗浄剤において特に顕著であつた。

このような問題点を解決すべく、既に種々の改良法の提案がなされている。例えば、被膜形成防止のためポリエチレングリコールと水溶性無機塩化物とを配合することを特徴としたもの（特開昭53-92809号）、界面活性剤濃厚水溶液の流動性を改善するためにポリアルキレンエーテルグリコールのモノおよび／又はジサルフェートの水溶性塩をポリアルキレンエーテルグリコールと共に配合することを特徴としたもの（特開昭56-36596

されている。

しかしながら、アルキルエトキシ硫酸エステルのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩は斯かる優れた特性を有する反面、これを活性成分として含有する液体洗浄剤は、大気中に放置すると水分が蒸散して液面に液膜が形成され、更にはゲル化を生ずるという問題点を有する。特に第三級アミノオキサイドを併用した場合、更にこの現象が促進される。こうしたゲル化現象は、液体洗浄剤を計量カップに採取した場合にも、また洗浄剤容器のキャップを閉め忘れた場合にも生起するため、液体洗浄剤の商品価値を損うばかりでなく、洗浄剤製造時の品質管理を困難なものとしていた。

号)などが挙げられる。

しかしながら、これらの方法によつてある程度目的とする効果は達成されるものの、一方で洗浄剤の本来の重要な機能である起泡力やすすぎ性が損われるという欠点があつた。

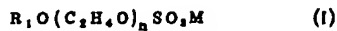
## 〔問題点を解決するための手段〕

斯かる実状において、本発明者は上記問題点を解決せんと鋭意研究を行なつた結果、活性成分であるアルキルエトキシ硫酸エステルのアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び第三級アミノオキサイドを含む水溶液に特定の水溶性キチン化合物を併用すると被膜形成、ゲル化が起こらず、流動性を保持することができ、しかも優れた起泡力、すすぎ性、安定性を有する液体洗浄剤組成物が得られる

ことを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、次の成分(a)、(b)及び(c)、

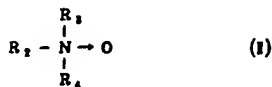
(a) 一般式(I)、



(式中、 $R_1$ は炭素数7以上の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を、 $n$ は平均1以上の数を、 $M$ はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す)

で表わされるアルキルエトキシ硫酸エステル塩 10～40重量%

(b) 一般式(II)、



(式中、 $R_2$ は炭素数10～18である直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を、

$n$ 数が5以下であるアルキルエトキシ硫酸エステル塩を使用することが好ましい。アルキルエトキシ硫酸エステル塩(I)は、全組成中に10～40重量%(以下、%で示す)、好ましくは15～30%となるように配合される。

(b)成分の第三級アミノキサイドは、前記式(II)で表わされる如く、置換基 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_4$ が通常脂肪族炭化水素基のものが使用され、各置換基の炭素数が前記の範囲を逸脱するものを用いた場合、上記アルキルエトキシ硫酸エステル塩との併用系において優れた洗浄性能を期待し得ない。第三級アミノキサイド(II)は、全組成中に0.5～10%、好ましくは1～5%となるように配合される。

(c)成分の水溶性キチン化合物としては下記

$R_1$ 、 $R_2$ は炭素数1～2のアルキル基を示す)

で表わされる第三級アミノキサイド

0.5～10重量%

(c) 水溶性キチン化合物

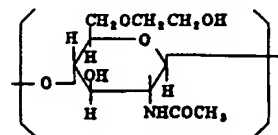
0.01～10重量%

を含有することを特徴とする液体洗浄剤組成物を提供するものである。

本発明の液体洗浄剤に於て、その活性剤成分として使用される(a)成分のアルキルエトキシ硫酸エステル塩は前記式(I)で表わされ、そのアルキル基( $R_1$ )の炭素数が増加すると、水に対する溶解度が低下し、酸化エチレンの平均付加モル数( $n$ )が増大すると起泡力が低下する。従つて一般にはアルキル基の炭素数が18以下であり、酸化エチレンの平均付加モ

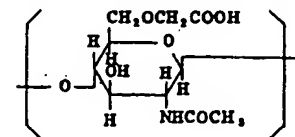
の(1)、(2)又は(3)からなる群から選ばれるものが好ましい。

(1) グリコールキチン



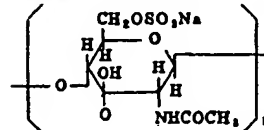
( $n$ は5～80の数を示す)

(2) カルボキシメチルキチン



( $n$ は5～80の数を示す)

(3) キチンサルフェート



( $\alpha$  は 5 ~ 80 の数を示す)

これらの水溶性キチン化合物は、以下の方法に従つて製造することができる。

(1) グリコールキチンの製造法：

市販のキチンを粉砕機を用いて粉末化し、これを 20 g とし、4.2% 苛性ソーダ 400 ml に浸漬する。キチン粉体内部まで苛性ソーダ液を浸透させるために、減圧下で約 8 時間放置した後、次に 2 昼夜、常圧下で室温に放置する。その後、寒剤を用いて、0℃以下の条件で、細氷 1000 g を撈拌しながら加える。これによつて得られたアルカリキチン溶液を、密封可能な容器に移し変えて、再び 0℃以下で冷却して、エチレンオキサイド 30 g を加えて、栓をし、よく振り混ぜて 30 分

4 M モノクロル酢酸ソーダ 600 ml を少量づつ加える。次いで室温で一夜撈拌を継続し、反応終了後、セロファン膜を用いて、3 日間流水によつて透析する。透析を終了したら、析出する不溶物を、ろ過して除去してから、そのろ液を減圧濃縮後、凍結乾燥して白色粉末状の、カルボキシメチルキチン、約 120 g を得た。

(3) キチンサルフェートの製造法：

乾燥させたキチン 8 g を乾燥窒素充填下で、温度 10℃に保つた 100 ml のジクロールエタンと、20 ml のクロールスルホン酸の混液中に加え、25℃の恒温槽中で、約 2 時間撈拌しながら反応させる。未反応のクロールスルホン酸は、除去したのち、残渣を 100

程度が経過した後、更に、エチレンオキサイド 30 g を加え、室温に 2 ~ 3 時間放置し、反応を完結する。次に、セロファン膜を用いて、3 時間、流水中で透析し終了後に析出する不溶物をろ過して除去し、減圧濃縮後、凍結乾燥により、水に可溶性な白色粉末状の、グリコールキチン 150 g を得た。

(2) カルボキシメチルキチンの製造法：

市販のキチンを粉砕機を用いて粉末化し、その 20 g を、4.2% 苛性ソーダ 400 ml に浸漬する。キチン粉体内部まで、苛性ソーダ液をよく浸透させるため、減圧下で約 8 時間放置後、2 昼夜常圧下室温に放置する。その後、寒剤を用いて 0℃以下の温度条件で、細氷 1000 g を撈拌しながら加える。次に、

ml のジクロールエタンと約 5 分間撈拌する。

次に、ジクロールエタン層を捨ててから、再度、100 ml のジクロールエタンを加えて、浴を 0℃に冷却して温度が 20℃以上に上がらないように配慮して、トリエチルアミン 70 ml を加え、次いで 40 ml の水を加える。

この系に 320 ml のイソプロピルアルコールを加え、上澄をデカントしたのち、再度 150 ml のイソプロピルアルコールで洗浄し、シロップ状物質を、75% エチルアルコール 240 ml に溶解し、上澄を捨て、反応物を適量の水に添加し、流水中で透析し、透析物を減圧濃縮したのち、凍結乾燥して、粉末 4 g を得る。

水溶性キチン化合物は全組成中に 0.01 ~ 10%、好ましくは 0.1 ~ 5%、より好まし

くは0.1～3%となるように配合される。配合量が0.01%未満では本発明の効果は発揮されず、一方10%を越えると組成物の起泡力が低下するので好ましくない。

本発明の液体洗浄剤組成物には、上記必須成分の他に、必要に応じて公知の液体洗浄剤用の活性剤を洗浄力や起泡力を向上させる目的で、適宜添加配合することができる。斯かる活性剤としては、例えばポリオキシエチレン(平均付加モル数4～20)アルキル( $C_8 \sim C_{18}$ の直鎖又は分岐)エーテル、 $C_8 \sim C_{12}$ の高級脂肪酸のモノ又はジアルカノール( $C_8 \sim C_{12}$ )アミド等の非イオン性活性剤； $\alpha$ -オレフィン( $C_8 \sim C_{18}$ )スルホン酸塩(Na、K、Mg、トリエタノールアミン(TEA)、 $NH_4$ )、

$\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル塩( $R_1-CHCOOR_2$ 、 $R_1$ ； $C_8 \sim C_{18}$ 、 $R_2$ ； $C_1 \sim C_4$ 、M；アルカリ金属)、N-アシル( $C_8 \sim C_{18}$ )グルタミン酸塩(Na、K、TEA)、モノアルキル( $C_8 \sim C_{18}$ )リン酸塩(Na、K、TEA、アルギニン)、直鎖アルキル( $C_{10} \sim C_{18}$ )ベンゼンスルホン酸塩(Na、K、Mg)等のアニオン性活性剤；アルキルベタインなどの両性活性剤などが挙げられる。

本発明の液体洗浄剤組成物には、更に液体洗浄剤の粘度低下剤及び低温安定性改良剤として一般的な低級アルコール( $C_1 \sim C_3$ )、低級アリルスルホン酸塩、安息香酸塩等の防カビ剤、EDTA等のキレート剤、クエン酸アルカリ金属塩等の変色防止剤、色素、香料等を

必要に応じて添加することができる。

#### (作用)

以上詳述したところから明らかな通り、本発明はアルキルエトキシ硫酸エステル塩及びアミノオキサイドに起因する被膜形成、ゲル化を、水溶性キチン化合物を併用することで防止するものであるが、その理論的原理は現在のところ必ずしも明らかではない。しかしながら、一応次のように推定される。すなわち、洗浄剤の液表面に形成される被膜は、水分蒸散に伴い液の組成が濃縮化され変化してできたアルキルエトキシ硫酸エステル塩の高次構造体(いわゆるラメラ型の液晶)と考えられる。この現象が更に進行すると液全体の流動性が損なわれ、ゲル化が起こる。しか

しながら本発明で使用される水溶性キチン化合物は、前記の高次構造体に入り込むのに適する分子構造を有しているため、当該高次構造体内に侵入してその水和力により構造を破壊するものと推測される。

#### (発明の効果)

本発明によれば、活性成分としてアルキルエトキシ硫酸エステル塩及びアミノオキサイドを用いた液体洗浄剤の起泡力、すすぎ性、安定性等の性能を損うことなく、従来問題であつた被膜形成、ゲル化を防止することができる。

#### (実施例)

次に実施例を挙げて本発明を説明する。なお、実施例に述べる各種の性能評価は下記方

法により行なつた。

(1) 被膜形成試験

30 mlのサンプルビーカーに20 mlの液体洗剤剤を採取し、20℃、60% RHの条件下に3日間放置して液の表面状態を観察し、次の基準に従つて評価する。

- A : 表面に被膜なし
- B : 表面の一部に被膜形成
- C : 表面全体に薄い被膜形成
- D : 表面全体に厚い被膜形成

(2) ゲル化試験

上記被膜形成試験に用いたサンプルを同一条件下で更に7日間放置し、液全体の流動性を肉眼により観察し、ゲル化の進行度合を次の基準に従つて判定する。

- △ : やや白濁
- × : 分離もしくは沈殿

実施例 1

第1表に示す組成の、カルボキシメチルキチンを含む洗剤組成物を調製し、それぞれについて被膜形成試験、ゲル化試験、起泡力試験及び低温安定性試験を行なつた。結果を第1表に示す。

- A : 全くゲル化せず流動性は極めて良好。
- B : ややゲル化しているがかなり流動性あり。
- C : かなりゲル化し、わずかに流動性あり。
- D : ほとんどゲル化し、流動性は全くなし。

(3) 起泡力試験

汚れ成分として市販のバターを洗剤濃度0.5%の洗剤溶液に0.1%添加した時の起泡力を測定する。測定法は直径5 cmのガラス円筒にバターを添加した上記洗剤溶液40 ccを入れ、10分間回転撹拌を行ない、停止直径の泡高を測定する。

(4) 低温安定性試験

-5℃の恒温室に10日間試料を保存後、次の基準に従つて評価する。

- : 変化なし

以下空白

第1表

(%)

| 組成物番号<br>成分                   | 本発明品 |      |      |      | 比較品  |       |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|
|                               | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6     | 7    |
| ポリオキシエチレン(3モル)ドデシル<br>硫酸ナトリウム | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15    | 15   |
| ドデシルジメチルアミノオキサイド              | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3     | 3    |
| カルボキシメチルキチン                   |      |      |      |      |      |       |      |
| $\alpha=10$                   | 0.5  |      |      |      |      | 0.005 |      |
| $\alpha=28$                   |      | 0.5  |      |      |      |       |      |
| $\alpha=52$                   |      |      | 0.5  |      |      |       |      |
| $\alpha=73$                   |      |      |      | 0.5  |      |       | 12   |
| 水                             | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス  | バランス |
| 被膜形成試験                        | A    | A    | A    | A    | D    | C     | A    |
| ゲル化試験                         | A    | A    | A    | A    | D    | D     | A    |
| 起泡力試験(%)                      | 84   | 85   | 84   | 84   | 84   | 84    | 60   |
| 低温安定性試験                       | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     | ×    |

## 実施例2

第2表に示す組成の、グリコールキチン又はキチンサルフェートを含む洗浄剤組成物を調製し、それぞれについて被膜形成試験、ゲル化試験、起泡力試験及び低温安定性試験を行なった。結果を第2表に示す。

以下余白

第2表

(%)

| 成 分   |  | 組成物番号 |      | 本 発 明 品 |      |      |      |      |      |  |
|---|--|-------|------|---------|------|------|------|------|------|--|
|   |  | 8     | 9    | 10      | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   |  |
| ポリオキシエチレン (3 モル) アルキル硫酸ナトリウム<br>(C <sub>12</sub> ~ C <sub>18</sub> : 直鎖率約 50%)  |  |       | 20   | 20      | 20   | 20   | 30   | 25   | 25   |  |
| ポリオキシエチレン (4 モル) アルキル硫酸マグネシウム<br>(C <sub>12</sub> ~ C <sub>18</sub> : 直鎖率約 75%) |  | 15    | 5    |         |      |      |      |      |      |  |
| α-オレフィンスルホン酸ナトリウム (平均炭素数 14)  |  |       |      | 5       |      |      |      | 5    |      |  |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム  |  |       |      |         | 5    |      |      |      | 5    |  |
| α-スルホ脂肪酸メチルエステルのナトリウム塩<br>(脂肪酸: ヤシ脂肪酸)  |  |       |      |         |      | 5    |      |      |      |  |
| ドデシルジメチルアミンオキシド   |  | 3     | 3    | 3       | 3    | 3    | 2    | 2    | 2    |  |
| ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド  |  |       |      |         |      |      | 3    | 3    | 3    |  |
| エタノール   |  |       |      |         |      |      | 3    | 3    | 3    |  |
| グリコールキタン (n=24)   |  | 0.1   |      | 0.5     |      | 0.5  |      | 1    |      |  |
| キタンサルフェート (n=18)  |  |       | 0.5  |         | 0.5  |      | 1    |      | 1    |  |
| 水   |  | バランス  | バランス | バランス    | バランス | バランス | バランス | バランス | バランス |  |
| 破膜形成試験  |  | △     | △    | △       | △    | △    | △    | △    | △    |  |
| ゲル化試験   |  | △     | △    | △       | △    | △    | △    | △    | △    |  |
| 起泡力試験 (mm)  |  | 75    | 87   | 93      | 94   | 86   | 100  | 100  | 100  |  |
| 低温安定性試験   |  | ○     | ○    | ○       | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |  |